



二氧化钛纳米管阵列的制备、改性及应用

刘非拉¹ 肖 鹏² 周 明¹ 胡业琴¹ 何辉超¹ 张云怀^{*1}

(¹ 重庆大学化学化工学院, 重庆 400030)

(² 重庆大学物理学院, 重庆 400030)

摘要: 二氧化钛因其在光催化、染料敏化太阳电池、生物医药等应用领域表现出优异性能而成为材料科学领域重点研究的化合物之一。本文介绍了近年来阳极氧化法制备不同形貌的 TiO₂ 纳米管(TiO₂NTs)阵列, 探讨了电解液、阳极氧化时间、电压三个因素对 TiO₂ 纳米管形貌的影响, 综述了掺杂、复合、表面修饰这三种能对 TiO₂ 纳米管进行化学或物理修饰的改性手段以及改性后的 TiO₂ 纳米管阵列在光催化、太阳电池、生物医学、传感等领域的应用研究进展。最后, 指出国内外针对二氧化钛纳米管阵列研究现状所存在的问题, 并对今后的研究工作提出了展望。

关键词: 二氧化钛; 纳米管阵列; 制备; 改性; 应用

中图分类号: O646; O614.41+1; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)05-0861-12

Preparation, Modification and Application of TiO₂ Nanotube Arrays

LIU Fei-La¹ XIAO Peng² ZHOU Ming¹ HU Ye-Qin¹ HE Hui-Chao¹ ZHANG Yun-Huai^{*1}

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

(²College of Physics, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: TiO₂ is one of the most studied compounds in materials science because of some outstanding properties it is used for instance in the field of photocatalysis, dye-sensitized solar cells, and biomedicine. In this review, TiO₂ nanotubes (TiO₂NTs) arrays of different morphologies prepared by electrochemical anodization methods in recent years were introduced and different electrolyte, anodization time and voltage, which have an effect on the morphologies of TiO₂ nanotubes, were investigated. The physical or chemical modification methods of TiO₂ nanotubes, including doping, composite, surface decoration were described in detail. Various applications of modified TiO₂ nanotubes arrays, such as photocatalysis, solar cells, biomedicine and sensors were summarized. Finally, the existing problems and further prospects in this research field were discussed.

Key words: TiO₂; nanotubes arrays; preparation; modification; application

0 引言

在众多过渡金属氧化物中, 二氧化钛因其成本低、易制备、化学稳定性好、物理性能优异而逐渐成为众多研究者青睐的材料之一。与其它纳米结构相

比, 一维二氧化钛纳米管具有较大的比表面积、较高的机械强度、较强的吸附能力、不易发生光腐蚀、耐酸碱性好, 具有很好的生物相容性且对生物无毒等优点^[1-2], 因此其在光催化、传感、催化剂载体、太阳电池、生物医学等领域展现了巨大的开发潜力

收稿日期: 2011-11-30。收修改稿日期: 2012-02-05。

重庆市科委自然科学基金计划(No.CSTC2009BB4047); 重庆大学研究生创新基金(No.200904A+1A0010311)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xp2031@163.com

和应用前景。

二氧化钛纳米管的制备通常采用溶胶-凝胶法、模板法、水热合成法以及电化学方法来实现^[3-8]。自 Grimes 等人^[9]首次报道了采用电化学阳极氧化法成功制备排列高度有序的 TiO_2 纳米管(TiO_2NTs)后,以 TiO_2NTs 为代表的一维管状阵列结构的合成及其应用研究迅速增加。与 TiO_2 纳米粉体相比, TiO_2NTs 阵列的优势主要体现在排序高度规整有序,比表面积大,具有很高的量子效应和结构效应;其次,在金属钛基底上制备的 TiO_2NTs 易于控制管径、管长、管壁厚度和晶型结构,易于制备和组装电极。为了使 TiO_2NTs 阵列的应用领域更加宽泛,通常会对 TiO_2NTs 内部或表面进行修饰改性以达到改善其光学性能、电化学性能、催化性能、生物相容性等目的。目前改性手段主要集中在掺杂、复合及表面修饰等。

本文就近年来国内外研究现状并结合本课题组有关 TiO_2NTs 阵列制备技术、形成机理、改性手段

及应用这些方面取得的成果进行了综述,分析了当前存在的问题,提出了对今后研究工作的展望。

1 阳极氧化法制备二氧化钛纳米管阵列

对于电化学阳极氧化法制备 TiO_2NTs 的形成机理,赖跃坤等^[10]认为整个氧化过程可分为以下阶段:氧化最初阶段(如图 1(I, II)),基体钛表面形成致密的 TiO_2 薄膜;氧化的第二阶段(如图 1(III)),多孔层开始形成,由于膜层承受的电场强度急剧增大,在 TiO_2 阻挡层发生随机击穿溶解,形成孔核,随着氧化时间的增加,孔核发展成为小孔,均匀分布在表面;氧化第三阶段(如图 1(IV, V)),孔与孔之间钛的氧化物不断溶解,最后形成管壁。当氧化层的生成速度与溶解速度相等时(即整个反应达到平衡时),纳米管的长度将不再增加,这种平衡主要取决于阳极氧化所施加的电压。图 1 为整个阳极氧化过程及不同阶段对应的 TiO_2NTs 的生长状况^[11]。

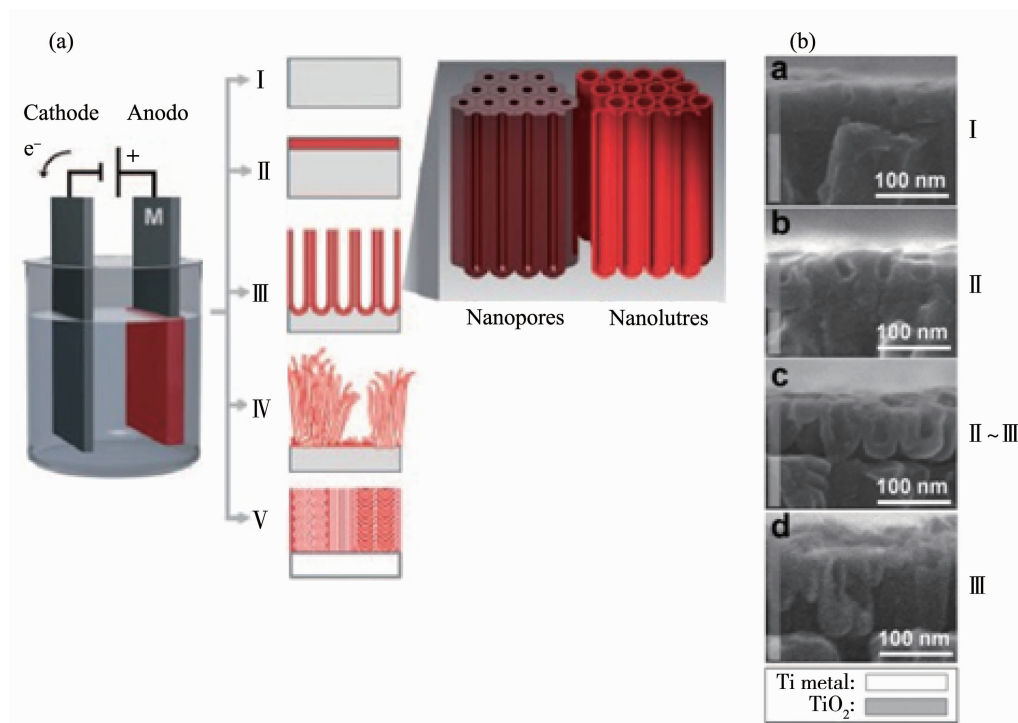


图 1 (a) 阳极氧化过程示意图:(I) 金属电解抛光;(II) 致密阳极氧化物薄膜的形成;(III) 有序的氧化物纳米管或纳米多孔;(IV) 无序氧化物纳米管的快速形成;(V) 有序纳米多孔层的形成;(b) TiO_2 纳米管生长最初形态图;a~d 对应 I~III 阶段

Fig.1 (a) Electrochemical anodization process: (I) metal electropolishing, (II) formation of compact anodic oxides, (III) self-ordered oxides (nanotubes or nanopores), (IV) rapid (disorganized) oxide nanotube formation, (V) ordered nanoporous layers; (b) SEM images of the initial phase of anodic TiO_2 nanotube growth: a~d correspond stage I ~ III^[11]

1.1 不同电解液体系

1999年,Zwilling等^[12-13]首次报道了在含有氢氟酸的铬酸电解液中,通过阳极氧化法在金属钛表面自组装形成了阳极氧化物。2001年,Grimes等^[9]报道了在室温下高纯钛箔在HF水溶液中直接阳极氧化后可得到有序排列的TiO₂NTs。纳米管在钛箔片衬底上垂直有序排列,形成一层连续的薄膜。管长为

200 nm,管内径为50 nm,管顶部开口,底部封闭。随后一系列研究证实了在含氟和无氟的不同电解液中均可制备TiO₂NTs^[14]。表1为不同电解液体系中制备出的TiO₂NTs形貌特征。

图2为阳极氧化法制备出的TiO₂纳米管阵列的SEM图^[9],经退火处理后,晶型结构转变为金红石型或锐钛矿型。

表1 不同电解液体系制备TiO₂NTs的形貌特征

Table 1 Morphological properties of TiO₂NTs produced by anodizing Ti foil in various electrolytes

Generation	Electrolyte composition	<i>V</i> / V	<i>T</i> / °C	<i>t</i>	<i>D</i> / nm	<i>L</i> / μm	Ref.
First generation:	0.5% (w) HF in H ₂ O	3~20	18	0.75 h	25~65	0.2	[15]
aqueous electrolytes	0.5% (w) HF+acetic acid mixed in a 7:1 volume ratio	10~20	25	—	Sep-34	0.1~0.2	[16]
	(pH<3) 0.5% (w) HF+acetic acid mixed in a 7:1 volume ratio	10	5~50	—	Sep-34	0.1~0.3	[17]
Second generation:	1 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ +0.2 mol·L ⁻¹ citric acid+0.4%(w) NaF	20	25	—	100	0.46	[18]
buffered electrolytes	1 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ +0.5%(w) NaF	20	25	6 h	100	2.4	[19]
	(3<pH<6) 1 mol·L ⁻¹ (NH ₄)H ₂ PO ₄ +0.5%(w) NH ₄ F	20	25	40 h	100	4	[20]
Third generation:	0.3%(w)NH ₄ F+2%(φ) H ₂ O in EG	20~65	25	17 h	45~135	5~165	[99]
polar organic electrolytes	0.3%(w)NH ₄ F+2%(φ) H ₂ O in EG	60	25	96 h	—	720	[100]
	0.5%(w)NH ₄ F+3%(φ) H ₂ O in EG	60	25	216 h	179.8	1005	[101]
fourth generation:	0.1 mol·L ⁻¹ HClO ₄	30	25	60 s	20~40	32.9	[102]
non-fluoride based electrolytes	(0.05~0.30) mol·L ⁻¹ HCl	10	25	1 h	10~20	—	[103]
	H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ and H ₂ O ₂	150~200	25	10 min	—	1~5	[104]

EG: ethylene glycol; *D*: diameter; *L*: length; —: not afford.

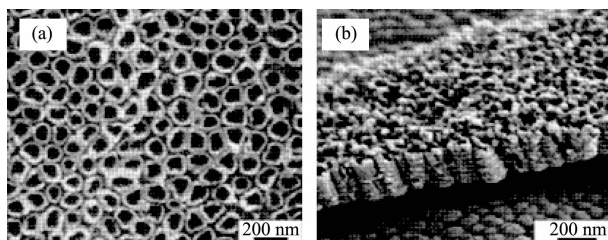


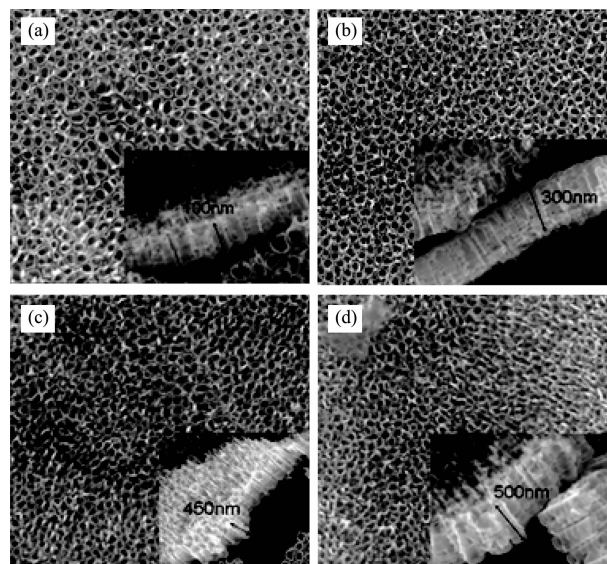
图2 阳极氧化法制备的TiO₂NTs经500℃热处理后的SEM图:(a)顶部;(b)侧面

Fig.2 Field emission scanning electron microscopy images of a titania nanotube array sample prepared by anodization method, then subsequently annealed at 500 °C in an oxygen ambient: (a) top view (b) vertical cross sectional view

1.2 不同阳极氧化时间

图3^[6]为我们研究小组在不同阳极氧化时间下制备的TiO₂NTs阵列。电解液为0.1 mol·L⁻¹ HF水溶液,氧化电压保持恒定10 V,温度保持恒定22℃,氧化时间分别是1、3、5和10 h。从SEM图分析可知,在不同氧化时间下,TiO₂NTs的管径基本相同,大约为50 nm,管长分别为100 nm (1 h),300 nm(3

h),450 nm(5 h),500 nm(10 h)。从我们的分析结果可知,在氧化开始的5 h内,随着反应时间的增加,管长度开始增加;当氧化时间超过5 h,管长度达到稳



(a) 1 h, (b) 3 h, (c) 5 h, (d) 10 h

图3 不同阳极氧化时间的TiO₂纳米管的SEM图
Fig.3 SEM images of TiO₂ nanotubes anodized for different hours

定值,不再随着时间的增加而增长。这主要是因为,在纳米管生长的过程中,同时存在两种化学反应,一种是阳极氧化,金属钛与水中的氧发生化学反应形成 TiO_2NTs , 另一方面是化学溶解,即形成的 TiO_2NTs 在酸性水溶液中被分解。因此管长度由这两种反应同时决定。在氧化开始阶段,由于阳极氧化速度大于管的溶解速度,因此管长度开始增加。当纳米管增长至一定长度时,由于溶液中的氟离子较难深入管内部,此时钛的氧化速度与管的溶解速度持平,此时纳米管的长度不再增加而保持恒定值。

1.3 不同阳极氧化电压制备形貌新颖的 TiO_2NTs 阵列

在恒定电压下生长出的 TiO_2NTs 均呈清晰的圆柱体状或拥有六角形的横截面,管壁光滑^[22-23]。为了实现 TiO_2NTs 阵列在几何形态上的多样性,长出一些罕见形貌,如纳米花边堆叠、双层纳米管^[24-26]和类竹子形态^[27-28],可以通过改变阳极氧化电压,在纳米管生长过程中使用特定的高低交替电压(alternating-voltage)。

Schmuki 等将高电压(120 V)和低电压(40 V)交替使用,电解液由乙二醇和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HF}$ 组成,高低电压下的阳极氧化时间分别控制在 1 和 5 min,成功地制备出了几何形貌类似竹子结构的 TiO_2NTs 阵列^[27]。在氧化开始阶段,电压控制在 120 V 持续不变,反应开始 30 s 后钛基底上便形成一层 70~100 nm 厚度的致密纳米管层;当电压降至 40 V,贯穿氧化物底部的驱动场减弱,造成管生长停止或明显放缓,在低电场下管直径发生变化,伴随出现管分支的情况(图 4(b))。与管壁光滑的 TiO_2NTs 阵列相比,类竹子结构的 TiO_2NTs 阵列因具有更大的比表面积而被应用在染料敏化太阳能电池中。在相同电解液组分中,如果高低电压循环交替的时间足够长,电解液中氟离子的化学刻蚀作用使得管壁最薄的部分在高电压下被腐蚀掉(方程式(1)为氟离子对二氧化钛管的化学刻蚀原理),管壁相对密实的部分则被保留下来,从而形成纳米花边堆叠(图 4(c))。



该花边结构具有较大的侧面比表面,可被嵌在半导体纳米复合材料中,增强 TiO_2 捕获有效电子的能力。

若阳极氧化过程在 120 V 高压下持续 6 h,40 V 低压下持续 2 h,管径约为 150 nm 的主管将分成直径约为 50 nm 的 2~3 个分支,该纳米管分支

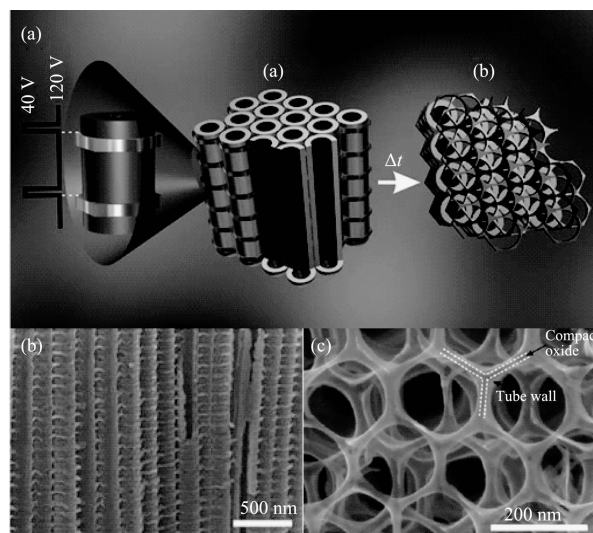


图 4 (a) 类竹子结构和纳米花边结构的 TiO_2NTs 阵列生长示意图;(b) 120 与 40 V 电压交替下生长出的类竹子结构纳米管阵列 SEM 图;(c) 纳米花边堆积 SEM 图

Fig.4 (a) Illustration of the growth of TiO_2 bamboo-type and nanolace structures; (b) SEM images of bamboo-type tubes, grown under alternating-voltage conditions, with a sequence of 120 V and 40 V and (c) nanolace sheets

继续生长,最后形成双层纳米管阵列(图 5(a))^[29-30]。这种双层的阵列结构,可应用于尺寸选择性反应过滤。由于该结构形成了两个不同的层,根据其各自的光学性质也可形成布拉格堆积结构(Bragg-stack structures)^[31-32]。当阳极氧化电压使用高电压时,随着采用的有机电解液分解, TiO_2NTs 内部会产生一种富含碳的壳。退火后,碳壳分解,形成如图 5(b)所示的特殊内嵌式双壁纳米管结构^[33]。该结

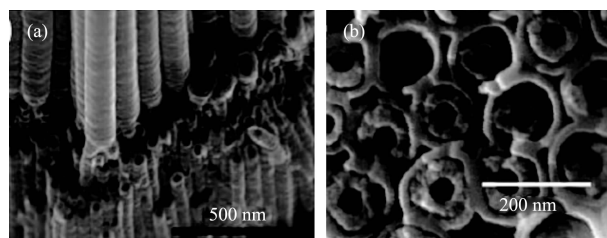


图 5 不同形貌的 TiO_2NTs 阵列生长 SEM 图:(a) 120 与 40 V 电压交替下生长出的双层 TiO_2NTs 阵列;(b) 双壁 TiO_2NTs 阵列

Fig.5 SEM images of anodically grown nanotube layers with different morphologies: (a) A double layer formed by one AV step, first at 120 V (6 h) and then at 40 V (2 h); (b) Double-walled nanotubes arrays

构在退火成形过程中对升温速率和温控时间非常敏感,其形成后内外壳结构可分离,使管层内表面大幅增加。

2 二氧化钛纳米管阵列的改性

为了使 TiO_2NTs 得到更广泛的应用,通常会对其阵列进行改性。改性手段包括热处理、掺杂、复合以及管壁的表面修饰等。常用的热处理方法是在特定温度下,氮气氛围中对 TiO_2NTs 阵列退火,使 TiO_2 的晶型结构由无定型态转变为金红石或锐钛矿型,从而改变其电子传导性。

2.1 掺杂

掺杂过程通过引入其他电子活性体进入二氧化钛晶格以降低其光学禁带宽度,使其在可见光区域有光学响应。 TiO_2NTs 可掺杂金属,也可掺杂非金属,主要用于光催化或光伏应用。图6为经DOS计算,掺杂不同元素的二氧化钛带隙分布图^[34-43]。

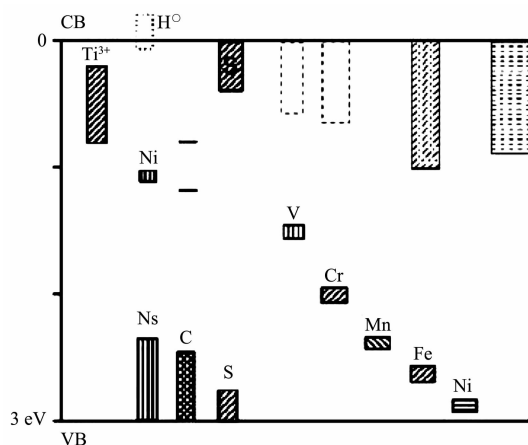


图6 通过DOS计算的掺杂不同元素的二氧化钛带隙分布图

Fig.6 Distribution of energy levels introduced into the bandgap of TiO_2 (ca. 3 eV) according to various DOS calculations

2.1.1 非金属掺杂

TiO_2 带隙约为3 eV,只能对紫外光进行有效利用。非金属元素掺杂可以有效地减小 TiO_2 带隙,拓展光谱响应范围。Asahi等^[44]首次报道了N掺杂的二氧化钛粉末和薄膜,以N取代 TiO_2 晶格中的少量氧可使 TiO_2 带隙变窄,在不降低紫外光活性的同时,使 TiO_2 在可见光区域具有光响应。随后,碳^[45]、硫^[39]、硼^[47]等非金属元素与 TiO_2 的掺杂也逐渐被报道。

Park等^[48]利用制备出的垂直生长、具有高比表面积的碳掺杂 TiO_2NTs 阵列($\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$)在白光照射下

对水进行光照分解。相比未掺杂的 TiO_2NTs 阵列而言,这种掺杂后的纳米管阵列表现出更高的光电流密度(比P25纳米粒子高出20倍以上)以及在420 nm的可见光照射下能够更有效地分解水。

我们研究小组将制备好的 TiO_2NTs 在400℃下分别于CO和 N_2 氛围中焙烧3 h。经电化学阻抗分析,发现与同等实验条件下 N_2 氛围焙烧相比,CO氛围焙烧的 TiO_2NTs 阵列具有明显较低的电荷传递电阻,能够极大改善锂离子的嵌入容量和速率^[45]。我们认为, TiO_2NTs 阵列在CO氛围中焙烧后,C取代 TiO_2 晶格中少量的氧形成Ti-C键,氧空位的形成不仅增强了管的导电率,同时促进了相变的发生。图7为400℃时,CO气氛下焙烧3 h的 TiO_2NTs 阵列SEM图^[45]。

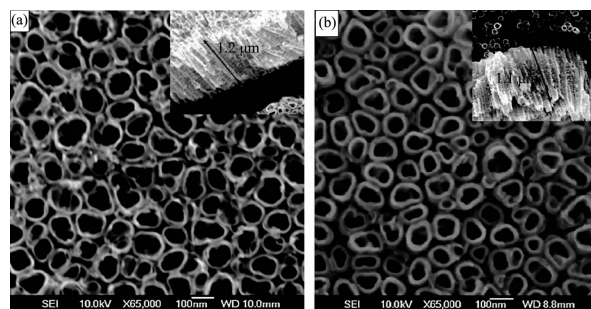


图7 (a) 无定型二氧化钛纳米管阵列SEM图;(b) 400℃,CO气氛下焙烧3 h的 TiO_2NTs 阵列SEM图

Fig.7 SEM images of (a) as grown amorphous TiO_2NTs arrays and (b) anatase TiO_2 nanotube arrays annealed in CO at 400 °C for 3 h

2.1.2 金属掺杂

金属掺杂包括贵金属修饰和金属离子掺杂。贵金属修饰 TiO_2 可以改变体系的电子分布,形成Schottky能垒,进一步有效抑制光生电子和空穴的复合^[49]。金属离子掺杂是利用物理或化学方法,将金属离子引入到 TiO_2 晶格结构内部,从而在其晶格中引入新电荷、形成缺陷或改变晶格类型,改变光生电子和空穴的运动状况、调整其分布状态或者能带结构,最终导致 TiO_2 的光催化活性发生改变。在二氧化钛纳米管掺杂金属的研究中,钒、铬、锰、铁^[34,40-42]等过渡金属被讨论得最多,尤其是金属钒和金属铬的掺杂,成功地拓宽了二氧化钛纳米管对可见光的响应。

Schmuki等利用高压离子注入机,在60 keV的加速能量下,分别将 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 和 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 离子注入量的 Cr^+ 植入 TiO_2 纳米管并焙烧。研究结果表

明,经离子植入并焙烧的高含量 Cr 掺杂的 TiO_2NTs 产生了促进光生载流子再复合的新缺陷,与未掺杂的 TiO_2 纳米管阵列相比,Cr 掺杂的 TiO_2 纳米管对可见光的响应明显增加。该复合材料能够提高光催化效率^[53]。另外,全燮等采用浸渍法制备出 Zn 掺杂的 TiO_2NTs 阵列并证明该阵列对五氯苯酚的光催化降解优于未掺杂的 TiO_2NTs 阵列^[54]。

2.2 复合

与掺杂不同,复合实际是利用金属(金属氧化物)、半导体、聚合物等对二氧化钛管表面进行负载或管内填充。电化学沉积是实现管表面修饰和管内填充最普遍、最简单的方法。

2.2.1 与金属材料复合

在 TiO_2NTs 上复合金属材料是有效提高其光催化活性的方法之一。复合金属的 Fermi 能级要求比 TiO_2 的 Fermi 能级低,而功函数又要比 TiO_2 的功函数($\varphi_s=3.87\text{ eV}$)大。在 TiO_2 表面负载适量的金属后,由于金属和 TiO_2 半导体的费米能级差导致载流子将重新分布,电子从费米能级较高的 n 型半导体转移到费米能级较低的金属,直到它们的费米能级相同,形成 Schottky 势垒。由于 Schottky 势垒成为俘获激发电子的有效陷阱,光生载流子被分离从而抑制了电子和空穴的复合,提高其光催化性能^[55]。

Aramasivam 等将 TiO_2NTs 阵列在空气氛围中焙烧后浸入 AgNO_3 溶液中,在紫外光照射下约 10 nm 的金属 Ag 纳米颗粒便高度地分散于 TiO_2NTs 阵列表面(如图 8(a))。该小组发现 Ag/TiO_2 复合材料有电致变色现象^[56]。我们研究小组利用脉冲电沉积技术,通过改变电沉积参数,成功地将尺寸为 19~84 nm 的镍纳米颗粒沉积在阵列状的 TiO_2NTs 表面(如图 8(b))并分析了镍颗粒的大小及沉积量对 Ni/TiO_2

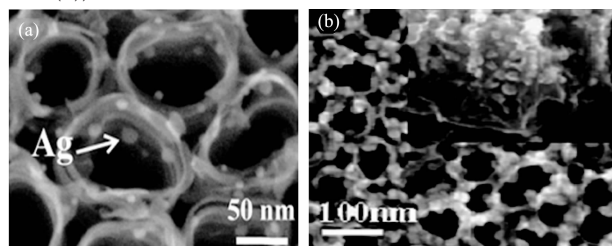


图 8 (a) 光沉积法制备的 Ag/TiO_2 复合材料 SEM 图;
(b) 电化学沉积制备的 Ni/TiO_2 复合材料 SEM 图

Fig.8 SEM images of (a) Ag/TiO_2 nanocomposites prepared by photodeposition method and (b) Ni/TiO_2 nanocomposites fabricated by electrochemical deposition method

电极充放电性能的影响^[57]。

TiO_2 是 n 型半导体,其管壁有较高的导电性,电沉积时金属电沉积的阴极电位表现出正向偏压,因此经过电化学沉积与 TiO_2NTs 复合的材料会优先选择沉积在管顶部而不是管底部。对于金属在管底部的填充,Schmuki 等利用选择性自掺杂法,通过电化学还原将 TiO_2NTs 底部部分 Ti^{4+} 还原成 Ti^{3+} ,使得管底具有比管壁更高的导电性,金属铜优先从管底开始沉积(如图 9(b))所示^[58]。沉积原理见图 9。金属铜填充的 TiO_2NTs 主要应用于一步法建立 p-n 异质结($\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$)的固态太阳能设备。磁性金属氧化物填充 TiO_2NTs 在近年也有报道。Schmuki 研究小组在管层下放置永久磁铁,磁流体能够迅速进入 TiO_2NTs 内,磁性 Fe_3O_4 纳米粒子从管底部开始均匀填充(图 9(c))。该磁性管主要应用于医学领域中肿瘤细胞定位与药物释放^[59]。

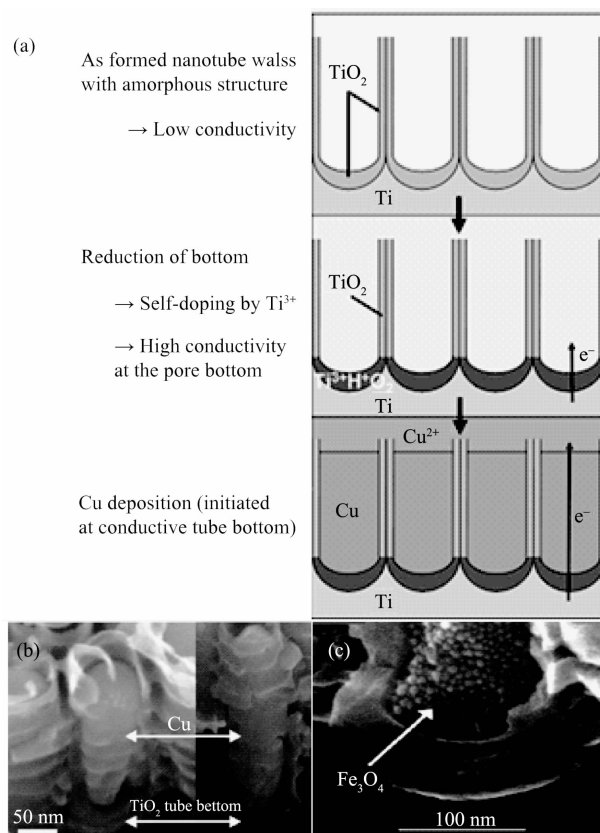


图 9 (a) TiO_2 纳米管的 Cu 沉积原理示意图;(b) TiO_2 纳米管内电化学沉积铜的侧面 SEM 图;(c) TiO_2 纳米管内填充 Fe_3O_4 纳米粒子 SEM 图

Fig.9 (a) is a principle of the Cu deposition into TiO_2 nanotubes and examples of TiO_2 nanotube filling with (b) electrodeposited copper, vertical cross-section; (c) Fe_3O_4 nanoparticles

2.2.2 与导电聚合物复合

导电聚合物是一种有机半导体材料,带隙在1.5~3 eV之间,价格便宜、合成简便,在光电器件方面得到了研究者的青睐。Shankar等^[60]首先用聚[3-(5-羧基戊基)噻吩-2,5-二基]作为聚合物敏化剂,制备TiO₂NTs的太阳能电池,其在1.5 AM太阳光照射下能量转换效率是2.1%。之后他们又将P3HT和n型半导体亚甲基富勒烯的衍生物苯基-C70-丁酸甲酯(C70-PCBM)的混合物渗透进入TiO₂NTs形成双层异质结光电器件^[61]。p型半导体聚(3-己基噻吩)(P3HT)在光波长为450~600 nm范围内有强烈吸收,是聚合物半导体材料中空穴迁移率最高,吸收系数接近太阳能光谱中的最大光子通量的共轭导电聚合物,这样的双层异质结增强了电荷的分离效率。

我们研究小组将具有电化学可逆性和环境稳定性的导电聚合物聚吡咯(PPy),通过恒电压法利用TiO₂NTs电极为工作电极,Pt为对电极,在0.1 mol·L⁻¹ SDBS和0.1 mol·L⁻¹ 吡咯中成功合成包含聚吡咯的TiO₂NTs。研究发现,在以0.01 mol·L⁻¹ Na₂SO₄为支持电解质的溶液中,500 W可见光照射下,光电转换效率达到1.82%。

2.2.3 与半导体复合

半导体复合主要是利用纳米粒子间的耦合作用获得半导体复合体。由于两种半导体的导带、价带、禁带宽度不一致,复合后光生载流子在能隙不同的两种半导体之间发生传输与分离,从而降低了光生电子与空穴的复合率。一些能带较窄的半导体,例如CdS、CdSe、PbS^[62-65]通常利用电化学沉积、连续化学沉积等方法实现与TiO₂NTs的复合。Grimes^[66]等利用电沉积的方法在TiO₂NTs阵列表面沉积了粒径约为10~20 nm的CdS量子点,修饰后的TiO₂NTs阵列禁带宽度为2.53 eV,热处理后禁带

宽度为2.41 eV,光谱响应范围发生了明显的红移,光电性质也有了较为明显的改善。由于CdS与CdSe量子点的能带为2~2.4 eV,能在可见光范围内吸收并迅速将激发电子注入到TiO₂,因此合成的该种复合材料可用于光电化学太阳能电池,其在1.5 AM太阳光照射下能量转换效率能达到4%。

2.3 其他改性手段

为了提高染料敏化太阳能电池的光电转化效率,不少学者利用硝酸、盐酸等对二氧化钛纳米结构进行表面修饰^[68-70],从而将羟基引入二氧化钛纳米管的带隙以增加额外的价态,用以捕获光生电子。我们研究小组分别利用盐酸、硝酸及柠檬酸对TiO₂NTs进行处理,研究发现用不同酸处理后的TiO₂NTs在形貌上无明显差异,但在相同浓度的酸处理下,有机酸能为钛管表面引入更多的羟基。通过线性扫描伏安(LSV)、交流阻抗(EIS)、Mott-Schottky曲线等进行性能测试和分析,与无任何处理的TiO₂NTs相比,表面引入羟基以后能更加有效地抑制光生载流子与空穴的复合,明显提高光电转换的效率。

除了酸处理,TiO₂NTs表面可以相对容易地与有机单分子膜形成共价结合,这种共价结合通常形成于钛管表面基团(如羟基)与磷酸酯(Phosphonate)、硅烷(Silane)、二茂铁(Ferrocene)、有机染料(Dye)或羧酸发生缩合反应后^[26,71,73-75],锚定基团与钛管表面的底物氧原子形成共价键(如图10所示)。从这些有机单分子层的附着强度和堆积密度来看,磷酸酯优于硅烷和羧酸类物质。此类物质被附着到钛管表面,可用于:改变钛管表面的润湿性;增加其生物相容性;制备化学或生物传感器;构建电子喷射系统(染料敏化)等^[11]。

综上所述,采用不同手段对TiO₂NTs阵列进行

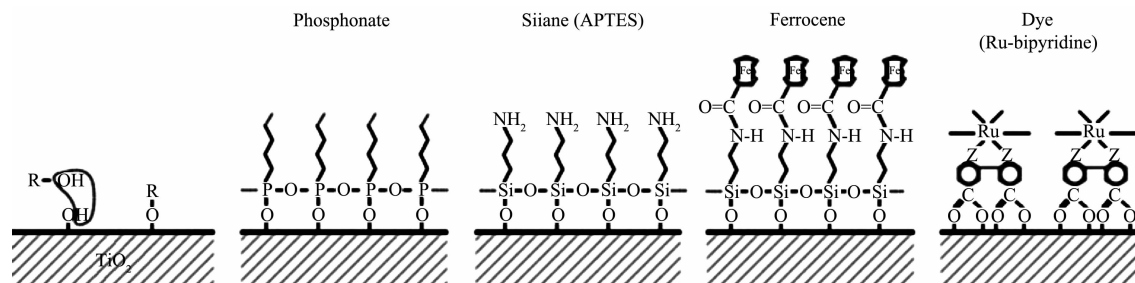


图10 有机单分子层与TiO₂纳米管共价结合的图例,从左到右分别为:表面缩合反应;磷酸酯、硅烷(APTES)、二茂铁、有机染料(DSSCs)

Fig.10 Example of monolayer attachment on TiO₂ (from left to right): surface condensation reaction; phosphonate attachment; APTES attachment; APTES coupled to ferrocene; and carboxylate coupling (DSSCs)

改性,可拓宽其可见光响应,光催化活性得以明显改善,为今后进一步研究改性方法、控制掺杂或复合第二物种的机理提供了重要的研究基础。另外,改性后的 TiO_2NTs 具有更好的生物相容性,大大拓展了其在生物医学领域的应用。

3 应用

通过阳极氧化法在金属钛表面制备的 TiO_2NTs 阵列分布均匀,比表面积大,具有很高的量子效应。改性后的 TiO_2NTs 具有不易发生光腐蚀、耐酸碱性好、化学性质稳定、对生物无毒等优点^[55]。目前关于 TiO_2NTs 阵列的应用主要集中在以下几个方面。

3.1 光催化

3.1.1 光催化降解有机污染物

TiO_2 是用于光催化降解有机污染物最活跃的材料^[76-80]。紫外光照射促使电子从价带进入导带,电子与空穴分离后,激发电子将吸附在 TiO_2 表面的氧还原为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 阴离子自由基,同时空穴将材料表面吸附的 H_2O 氧化为 $\text{OH}^{\cdot}$ 。这些自由基和过氧离子,能将多数的有机物氧化成 CO_2 和 H_2O ,从而达到光催化降解有机污染物的目的^[81]。

Schmuki 等^[82]以偶氮染料 AO7 及亚甲基蓝为目标污染物,对比 TiO_2NTs 阵列与纳米 TiO_2 颗粒膜的光催化活性发现,前者的光催化活性明显优于后者。该研究小组又对不同长度、不同晶型的 TiO_2NTs 阵列进行比较,认为管长越长,光催化活性越好,而锐钛矿晶型的光催化活性优于无定形及混晶型。随后,他们又利用甲醇和溴水的混合溶液将钛基底溶掉得到一端封闭的 TiO_2NTs 阵列,用 HF 蒸气除去阻挡层,得到两端通透的 TiO_2NTs 阵列,该阵列被证实具有良好的渗透性和光催化性能^[83]。

本课题组针对水热法合成的 TiO_2NTs 用于光催化降解亚甲基蓝进行了初步探讨^[84],但针对 TiO_2NTs 阵列在光催化方面的应用有待进一步研究。

3.1.2 黑暗光催化

除了光催化反应,另外一个类似的反应——黑暗光催化也见报道^[81]。该反应可以在没有光照的条件下,在锐钛矿 TiO_2 或充分掺杂的 TiO_2NTs 阵列表面被触发。如果施加的电压足够大,将导致阳极 Schottky 势垒被击穿^[85-86],价带产生的空穴可以像光生空穴一样将环境中的 H_2O 氧化成为 $\text{OH}^{\cdot}$ 自由基(图 11)。该方法主要应用于紫外可见光被阻碍的情况,例如微机电系统(MEMS)或实验条件中涉及到在

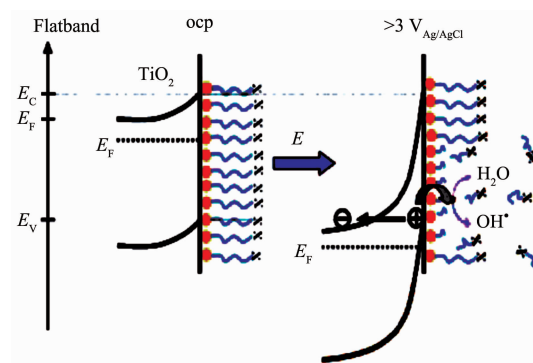


图 11 黑暗光催化机理

Fig.11 Mechanism of dark photocatalysis

暗态下的光催化反应。

3.2 太阳能电池

TiO_2 由于具有高效能、低成本、化学稳定性和光稳定性好等优点而成为有效利用太阳能的首选材料。 TiO_2 是宽禁带半导体化合物,只有波长较短的太阳光($\lambda < 387 \text{ nm}$)才能被吸收,太阳能利用率很低,因此降低 TiO_2 禁带宽度使吸收光谱向可见光扩展是提高太阳能利用率的技术关键。 TiO_2 应用于染料敏化太阳能电池目前已是众多学者研究的热点,它由 TiO_2 纳米颗粒/管、染料光敏化剂、电解质和反电极组成(图 12)^[87]。金红石型 TiO_2 和锐钛矿 TiO_2 的带隙分别为 3 eV 和 3.2 eV ,吸收范围均在紫外区,需要染料敏化才能吸收可见光的能量。根据 Schmuki 等人的报道^[88],染料在可见光区吸收了光线后,将电子从 HOMO 能级激发到 LOMO 能级后,激发电子快速进入 TiO_2 的导带,电子从 TiO_2 管层进入背接触层,同时管层表面被氧化的染料可以通过 I^-/I_3^- 再生。

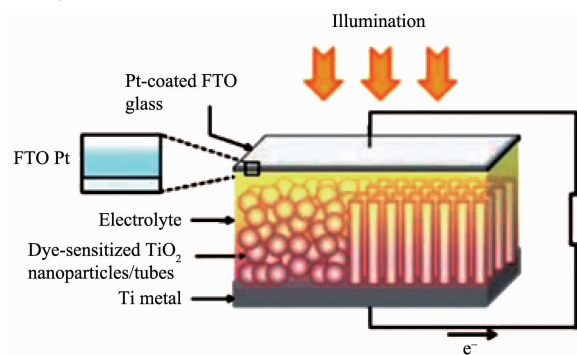


图 12 染料敏化太阳能电池的组成

Fig.12 Components of dye-sensitized solar cell

通常,管的表面积越大,吸附的染料越多,光生电流也就越强^[89]。Grimes 以含 $8\%(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NF}$ 的甲酰胺为电解质溶液制备出管长 $220 \mu\text{m}$ 的 TiO_2NTs 阵

列^[90],经过染料敏化处理光电转化效率为 6.89%,短路电流密度为 $12.27 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,其光电转化效率相比于 $6 \mu\text{m}$ 长的纳米管阵列提高了 62%^[91]。Gao 等将不同尺寸的 CdTe 纳米粒子复合在 TiO_2NTs 阵列上,实验发现在 1.5 AM 光的照射下,短路电流密度为 $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,是二维 TiO_2 纳米结构的 35 倍^[92]。

3.3 细胞作用与药物载体

为了使 TiO_2NTs 具有更好的生物相容性,能更广泛应用于生物医学领域,越来越多的研究者开始对二氧化钛表面进行生物功能化;复合羟基磷灰石、细胞生长因子(BMP-2)、细胞诱导因子(胶原、壳聚糖)等以适应二氧化钛作为细胞培养支架^[93-97]的需要;负载抗菌元素(Ag、Cu、Zn 等)或磁性纳米粒子,用于炎症部位抗感染和药物缓释^[72,98]。Mark 等^[52]报道了内皮细胞、骨髓间充质细胞和人体脐带血内皮祖细胞在未修饰 TiO_2NTs 阵列表面的粘附、增殖、分化和凋亡情况。研究表明:二氧化钛管的不同管径及制备过程中管内残存氟离子浓度均对细胞的粘附、分化

有影响。从图 13(a)可以看出,细胞在管径为 15 nm,高氟离子浓度(原子百分比为 8.38%)与低氟离子浓度(原子百分比为 2%)的 TiO_2NTs 表面均有较好的粘附性,而从细胞的分化情况来看(图 13(b)),培养 3 天后,荧光蛋白标记的骨髓间充质细胞在管径为 15 nm 的 TiO_2NTs 表面充分增殖,受管内残存氟离子浓度的影响不大,而在管径为 100 nm 的 TiO_2NTs 表面,低氟离子浓度会造成大量的细胞凋亡^[52]。

Schmuki 等^[98]利用 TiO_2NTs 负载磁性纳米颗粒 Fe_3O_4 制成磁性导向光催化剂,该复合材料不仅可以应用于有机物的催化降解,同样可以用于模拟活性物质的释放。图 13(c)为负载 Fe_3O_4 的 TiO_2NTs 在紫外光促发下释放药物分子的原理。选择适当的生物活性类分子将药物分子与二氧化钛管链接起来,在紫外光促发下负载 Fe_3O_4 的 TiO_2NTs 可以进行有效的位点选择,在需要被灭杀的肿瘤细胞附近发生光催化反应,导致药物分子与管之间的链断裂,药物分子被准确释放。

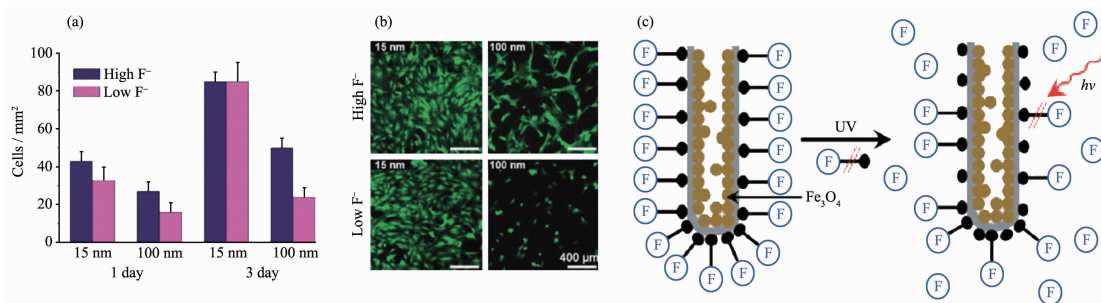


图 13 (a) 不同管径、不同氟离子残存浓度的 TiO_2NTs 阵列对细胞粘附活性的影响;(b) 荧光蛋白标记的骨髓间充质细胞在不同氟离子残存浓度、不同管径的 TiO_2NTs 上的培养情况^[52];(c) 紫外光照射下,磁性功能化 TiO_2NTs 释放活性分子(药物模型)的原理图

Fig.13 (a) Influence of TiO_2NTs diameter and fluoride content on activity of cells adhesion; (b) GFP labeled mesenchymal stem cells plated on TiO_2 nanotubular surfaces with different diameters and fluoride content; (c) Diagram showing the release principle of active molecules (model drug) from the functionalized magnetic TiO_2 nanotubes upon irradiation with UV light

3.4 传感器

3.4.1 气敏传感器

在气体检测方面, TiO_2 管层已被证实能对 CO 、 H_2 、 NO_x 等气体表现出高度的灵敏性^[34,46,50]。 TiO_2NTs 阵列表面修饰约 10 nm 厚的 Pd 后制得的氢敏传感材料在室温下氢敏活性高达 10^7 ,是目前报道的氢敏活性最高的材料之一,而这种高气敏活性源于 TiO_2 特殊的形貌结构及纳米尺度上的高度对称性。目前对气敏传感器的探究主要集中在影响其性能的各种因素及气敏传感机制上。

3.4.2 生物传感器

目前纳米粒子复合 TiO_2NTs 用于生物传感器的报道主要针对用酶- TiO_2NTs 复合对一些生命物质进行检测。Zhang 等利用脉冲电沉积将 Au 纳米粒子复合在 TiO_2NTs 阵列上,再将具有活性氨基的葡萄糖氧化酶(GOD)通过共价键连接到经过处理的活性 Au 纳米粒子/ TiO_2NTs 电极上。实验结果显示复合 GOD 后电极的生物活性、化学亲和力和敏感性至少可以保持 2 个月,检测限为 $0.31 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (信噪比为 3),响应时间仅仅是 10 s,而糖尿病患者血液内的葡萄糖浓度大约在 $7.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[51]。该项检测限足以用在实际检测葡萄糖中。

实验证明在电极表面复合的酶的活性中心较深且酶本身不稳定,使得在裸露的电极表面氧化还原生命物质非常困难,因此需要对其进行改善。由于酶本身的稳定性较差及其对测试条件,如温度、化学环境(pH)、基底的化学成分等要求苛刻,故对非酶型生物传感器的研究开始兴起^[21]。

4 结论和展望

作为一种新型的纳米材料, TiO_2NTs 阵列已经在光催化降解污染物、染料敏化太阳能电池、传感器以及生物医学等领域显示出广阔的应用前景。但是从目前的研究结果来看,仍存在一些不足。因此,未来的研究主要包括在以下几个方面:

(1) 研究者们通过对 TiO_2NTs 阵列的表面改性发展了具有可见光响应的 TiO_2NTs 阵列,但由于可见光催化或能量转换效率还较低,因此可以将计算模拟与实验相结合,深化对各种改性方法的可见光催化机理的认识。因而具有可见光响应 TiO_2NTs 阵列仍将是今后的研究热点之一。

(2) 形貌新颖的 TiO_2NTs 阵列具有更大的比表面积,我们可以从 TiO_2NTs 阵列的制备方法上得到启示,通过改变基底材料,譬如使用金属网格,从而得到更多形貌新颖且高度有序的金属纳米结构。

(3) 通过 TiO_2NTs 阵列的管内填充无机、有机、金属或磁性纳米材料,进一步改善 TiO_2NTs 阵列的光、电、磁等特性,使其有望得到更加广泛的应用。

(4) TiO_2NTs 作为细胞培养支架材料并进行体外细胞毒性测试才刚刚起步。如何功能化 TiO_2NTs 阵列,使其在组织工程领域里具有更好的生物相容性、生物降解性、细胞诱导性,从分子水平上刺激特定的细胞反应,还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] Weisbuch C, Vinter B. *Quantum Semiconductor Structures: Fundamentals and Applications*. Amsterdam: Elsevier, **1991**: 18
- [2] Rao C N, Muller A, Cheetham A K. *Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, **2006**:29
- [3] Xia Y N, Yang P D, Sun Y G, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**: 353-389
- [4] Bavykin D V, Friedrich J M, Walsh F C. *Adv. Mater.*, **2006**, **21**(18):2807-2824
- [5] Ghicov A, Schmuki P. *Chem. Commun.*, **2009**,**20**:2791-2808
- [6] Macak J M, Tsuchiya H, Schmuki P, et al. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2007**,**1-2**(11):3-18
- [7] Raja K S, Misra M, Paramguru K. *Electrochim. Acta*, **2005**,**1**(51):154-165
- [8] Kisumi T, Tsujiko A, Nakato Y. *J. Electroanal. Chem.*, **2003**, **545**:99-107
- [9] Gong D W, Grimes C A, Varghese O K, et al. *Mater. Res.*, **2001**,**16**:3331-3334
- [10] LAI Yao-Kun(赖跃坤), SUN Lan(孙岚), ZUO Juan(左娟), et al. *Acta Phys-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(9):1063-1066
- [11] Roy P, Berger S, Schmuki P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, **13**(50):2904-2939
- [12] Zwillig V, Darque-Ceretti E, Boutry-Forveille A. *Surf. Interface Anal.*, **1999**,**7**(27):629-637
- [13] Zwillig V, Aucouturier M, Darque-Ceretti E. *Electrochim. Acta*, **1999**,**6**(45):921-929
- [14] LI Huan-Huan(李欢欢), CHEN Run-Feng(陈润锋), ZHANG Sheng-Lan(张胜兰), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(5):1017-1025
- [15] Zhao J L, Wang X H, Chen R Z, et al. *Solid State Commun.*, **2005**,**10**(134):705-710
- [16] Mor G K, Varghese O K, Grimes C A, et al. *Sensor Lett.*, **2003**,**1**(1):42-45
- [17] Mor G K, Shankar K, Grimes C A, et al. *Nano Lett.*, **2005**,**5**(1):191-194
- [18] Yang D J, Kim H G, Cho S J, et al. *Mater. Lett.*, **2008**,**62**(4/5):775-781
- [19] Macak J M, Sirotna K, Schmuki P. *Electrochim. Acta*, **2005**,**18**(50):3679-3684
- [20] Jaroenworarluck A, Regonini D, Bowen C R, et al. *Mater. Sci.*, **2007**,**42**(16):6729-6732
- [21] Wang C G, Yin L W, Zhang L. *J. Phys. Chem. C*, **2010**(114):4408-4413
- [22] Albu S P, Ghicov A, Schmuki P, et al. *Nano Lett.*, **2007**,**7**(5):1286-1289
- [23] Macak J M, Albu S P, Schmuki P. *Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2007**,**5**(1):181-183
- [24] Yasuda K, Macak J M, Schmuki P, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**,**9**(154):C472-C478
- [25] Song Y Y, Schmuki P. *Electrochem. Commun.*, **2010**,**4**(12): 579-582
- [26] Song Y Y, Schmidt-Stein F, Schmuki P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**12**(131):4230-4232
- [27] Albu S P, Kim D, Schmuki P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, **10**(47):1916-1919
- [28] Kim D, Ghicov A, Schmuki P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*,

- 2008,130**(49):16454-16454
- [29]Yasuda K, Schmuki P. *Electrochimica Acta*, **2007,12** (52): 4053-4061
- [30]Macak J M, Albu S, Schmuki P, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2007,7**(10):28-31
- [31]Tsuchiya H, Hueppe M, Schmuki P, et al. *Surf. Sci.*, **2003,3** (547):268-274
- [32]Vincent G. *Appl. Phys. Lett.*, **1994,18**(64):2367-2369
- [33]Albu S P, Ghicov A, Schmuki P, et al. *Adv. Mater.*, **2008,21** (20):4135-4139
- [34]Anpo M. *Catal. Surv. Jpn.*, **1997,2**(1):169-179
- [35]Umebayashi T, Yamaki T, Tanaka S, et al. *Chem. Lett.*, **2003,4**(32):330-331
- [36]Ohno T, Mitsui T, Matsumura M. *Chem. Lett.*, **2003,4**(32): 364-365
- [37]Yu J C, Ho W K, Yu J G, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2005,4**(39):1175-1179
- [38]Sakthivel S, Kisch H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003,40**(42): 4908-4911
- [39]Umebayashi T, Yamaki T, Itoh H. *Appl. Phys. Lett.*, **2002,3** (81):454-456
- [40]Murphy A B. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2008,3**(92):363-367
- [41]Ghosh A K, Maruska H P. *J. Electrochem. Soc.*, **1977,10** (124):1516-1522
- [42]Anpo M. *Pure Appl. Chem.*, **2000,9**(72):1787-1792
- [43]Yamashita H, Harada M, Misaka J. *Catal. Today*, **2003,3-4** (84):191-196
- [44]Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001,5528** (293):269-271
- [45]Liu D W, Zhang Y H, Cao G Z, et al. *Electrochimica Acta*, **2009,27**(54):6816-6820
- [46]Varghese O K, Gong D W, Dickey E C. *J. Adv. Mater.*, **2003,15**(7/8):624-627
- [47]Lu N, Quan X, Li J Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007,32** (111):11836-11842
- [48]Park J H, Kim S, Allen J B. *Nano Lett.*, **2006,1**(6):24-28
- [49]Serpone N, Texier I, Emeline A V, et al. *Photochem. Photobiol. A*, **2000,3**(136):145-155
- [50]Varghese O K, Gong D, Grimes C A, et al. *Sens. Actuators B*, **2003,93**(1/2/3): 338-344
- [51]Zhang Z J, Xie Y B, Liu Z, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2011,650**(2):241-247
- [52]Park J, Bauer S, von der Mark K. *Nano Lett.*, **2009,9**(9): 3157-3164
- [53]Ghicov A, Schmidt B, Schmuki P, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2007,4**(433):323-326
- [54]Zhao H M, Chen Y, Quan X, et al. *Chin. Sci. Bull.*, **2007,11** (52):1456-1461
- [55]SUN Lan(孙岚), LI Jing(李静), ZHUANG Hui-Fang(庄慧芳). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, 23(11):1841-1850
- [56]Jochum W, Eder D, Kaltenhauser G, et al. *Top. Catal.*, **2007,46**(1/2):49-55
- [57]Zhang Y H, Yang Y N, Xiao P. *Mater. Lett.*, **2009,28**(63): 2429-2431
- [58]Macak J M, Gong B G, Schmuki P, et al. *Adv. Mater.*, **2007,19**(19):3027-3031
- [59]Song Y Y, Roy Poulomi, Schmuki P, et al. *Angew. Chem.*, **2010**(122):361-364
- [60]Shankar K, Mor K G, Grimes C A, et al. *Langmuir*, **2007,23** (24):12445-12449
- [61]Shankar K, Mor G K, Grimes C A, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2008,19-25**(354):2767-2771
- [62]Kongkanand A, Tvrđy K, Takechi K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008,12**(130):4007-4015
- [63]Sun W T, Yu Y, Pan H Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008,4** (130):1124-1125
- [64]Plass R, Pelet S, Krueger J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **31**(106):7578-7580
- [65]Huang S, Zhang Q, Huang X, et al. *Nanotechnology*, **2010**, **37**(21):375201(7pages)
- [66]Chena S, Paulosea M, Grimes C A, et al. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **2006,2-3**(177):177-184
- [67]XIAO Peng(肖鹏). *Thesis for the Doctorate of Chongqing University*(重庆大学博士论文). **2008**.
- [68]Suetake J, Nosaka A Y, Hodouchi K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008,47**(112):18474-18482
- [69]Jung H S, Lee J K, Lee S W, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **22**(122):8476-8480
- [70]Park K H, Jin E M, Gwa H B, et al. *Mater. Lett.*, **2007,26** (63):2208-2211
- [71]Song Y Y, Roy P, Schmuki P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010,49**:351-354
- [72]Song Y Y, Schmidt-Stein F, Schmuki P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009,12**(131):4230-4232
- [73]Silverman B M, Wieghaus K A, Schwartz J. *Langmuir*, **2005**, **1**(21):225-228
- [74]Mishra A, Markus K R, Fischer D C, et al. *Angewandte Chemie*, **2009,14**(121):2510-2536
- [75]Balaour E, Macak J K, Schmuki P, et al. *Electrochem. Commun.*, **2005,10**(7):1066-1070
- [76]Thompson T L, Yates J T. *Chem. Rev.*, **2006,10**(106):4428-4453
- [77]Hoffmann M R, Martin S T, Bahnemann D W, et al. *Chem. Rev.*, **2006,1**(95):69-96

- [78]Fujishima A, Zhang X, Tryk D A. *Surf. Sci. Rep.*, **2008**,**12**(63):515-582
- [79]Xie Y B. *Electrochim. Acta*, **2006**,**17**(51):3399-3406
- [80]Lai Y K, Sun L, Chen Y C. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**,**153**(7):123-127
- [81]Song Y Y, Roy P, Schmuki P. *Angew. Chem.*, **2010**,**119**(2):361-364
- [82]Macak J M, Zlamal M, Schmuki P. *Small*, **2007**,**3**(2):300-304
- [83]Albu S P, Ghicov A, Jan M M, et al. *Nano Lett.*, **2007**,**7**(5):1286-1289
- [84]Lu L, Zhang Y H, Xiao P, et al. *J. Environ. Eng.*, **2010**,**3**(2):281-286
- [85]Schmuki P, Erickson L E. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**,**85**(14):2985-2988
- [86]Schmuki P, Erickson L E, Lockwood D. *J. Phys. Rev. Lett.*, **1998**,**80**(18):4060-4063
- [87]Shankar K, Mor G K, Prakasam H E. *Nanotechnology*, **2007**,**18**:065707(11pages)
- [88]Roy P, Kim D, Schmuki P, et al. *Nanoscale*, **2010**,**2**(1):45-49
- [89]GAO Lian(高濂), ZHENG Shan(郑珊), ZHANG Qing-Hong(张青红). *Nano Titanium Dioxide Photocatalytic Materials and Applications*(纳米氧化钛光催化材料及应用). Beijing: Chemical Industry Press, **2002**.
- [90]Shankar K, Mor G K, Grimes C A, et al. *Nanotechnology*, **2007**,**18**(6):65707(11pages)
- [91]Paulose M, Shankar K, Grimes C A, et al. *Nanotechnology*, **2006**,**17**(5):1446-1448
- [92]Gao X F, Li H B, Sun W T, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(4):7531-7535
- [93]Lai M, Cai K, Zhao L, et al. *Biomacromolecules*, **2011**,**12**:1097-1105
- [94]Karla S, Oh S H, Jin S H. *Nano Lett.*, **2008**,**8**(3):786-793
- [95]Popat K C, Leoni L, Grimes C, et al. *Biomaterials*, **2007**,**21**(28):3188-3197
- [96]Oh S H, Finones R R, Daraio C, et al. *Biomaterials*, **2005**,**24**(26):4938-4943
- [97]Roy S C, Paulose M, Grimes C A. *Biomaterials*, **2007**,**31**(28):4667-4672
- [98]Shrestha N K, Macak J M, Schmuki P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**,**5**(48):969-972
- [99]Prakasam H E, Shankar K, Grimes C A, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(20):7235-7239
- [100]Paulose M, Varghese O K, Grimes C A, et al. *Nanotechnology*, **2006**,**17**(12):398-403
- [101]Paulose M, Prakasam H E, Grimes C A, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(41):14992-14997
- [102]Hahn R, Macak J M, Schmuki P. *Electrochem. Commun.*, **2007**,**9**(5):947-952
- [103]Chen X B, Schriener M, Suena T. *Thin Solid Films*, **2007**,**515**(24):8511-8514
- [104]Onoda K, Yoshikawa S. *Ceram. Int.*, **2008**,**34**(6):1453-1456